

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-94434

(43) 公開日 平成9年(1997)4月8日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/86	Z A B		B 0 1 D 53/36	Z A B
53/94			F 0 1 N 3/02	Z A B
F 0 1 N 3/02	Z A B			3 0 1 E
	3 0 1			3 0 1 C
				3 0 1 G

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-255216

(22) 出願日 平成7年(1995)10月2日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 荒木 康

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 水野 達司

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

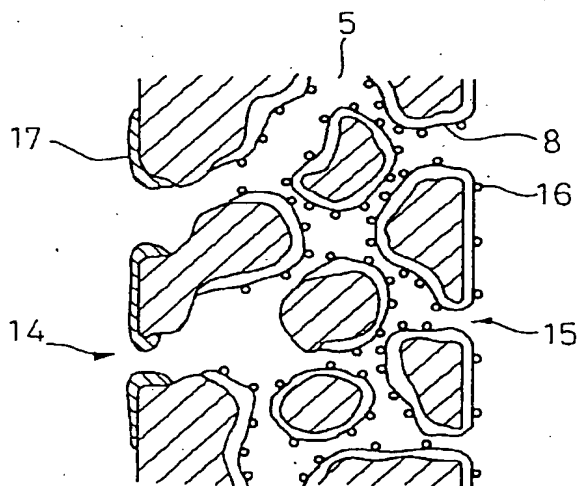
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外2名)

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用フィルター

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 隔壁内部の気孔内部でパーティキュレートを燃焼除去できるウォールフロー型排ガス浄化用フィルターを提供する。

【解決手段】 排気流方向に形成された多数のセルを有し、排ガス入口端においてセルが1個おきに栓詰めされておりかつこの入口端で栓詰めされているセルは排ガス出口端では開放されており、入口端が開放されているセルは出口端では栓詰めされているウォールフロー型排ガス浄化用フィルターにおいて、前記セルの間の隔壁5内部に形成された気孔内に触媒16及び、又はHC吸着材17が担持されていることを特徴とするウォールフロー型排ガス浄化用フィルター。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 排気流方向に形成された多数のセルを有し、排ガス入口端においてセルが 1 個おきに栓詰めされておりかつこの入口端で栓詰めされているセルは排ガス出口端では開放されており、入口端が開放されているセルは出口端では栓詰めされているウォールフロー型排ガス浄化用フィルターにおいて、前記セルの間の隔壁内部に形成された気孔内に触媒が担持されていることを特徴とするウォールフロー型排ガス浄化用フィルター。

【請求項 2】 前記気孔の径が、前記隔壁の厚み方向の排ガス入口側から排ガス出口側に向かって小さくなっていることを特徴とする、請求項 1 記載のウォールフロー型排ガス浄化用フィルター。

【請求項 3】 前記触媒の担持量が、前記隔壁の厚み方向の排ガス入口側から排ガス出口側に向かって多くなっていることを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載のウォールフロー型排ガス浄化用フィルター。

【請求項 4】 NO_2 の形で吸収した NO_x 成分を所定温度以上において放出する NO_x 吸収材を前記気孔内に担持させたことを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか記載のウォールフロー型排ガス浄化用フィルター。

【請求項 5】 吸着した HC を所定温度以上において放出する HC 吸着材を、前記隔壁の厚み方向の排ガス入口側付近の気孔内もしくは排ガス入口側のセルの隔壁表面に被覆させたことを特徴とする、請求項 1～4 のいずれか記載のウォールフロー型排ガス浄化用フィルター。

【請求項 6】 酸化触媒を、排ガス出口側のセルの隔壁表面に担持させたことを特徴とする、請求項 1～5 のいずれか記載のウォールフロー型排ガス浄化用フィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排ガス浄化用フィルターに関する。さらに詳しく述べるならば、本発明は、ディーゼルエンジン等の排ガス中に含まれるパーティキュレートを捕集して処理するウォールフロー型排ガス浄化用フィルターにおいて、その隔壁内部の気孔表面に触媒を担持させ、気孔内部でパーティキュレートを燃焼、除去するウォールフロー型排ガス浄化用フィルターに関する。

【0002】

【従来の技術】ディーゼル排ガスによる環境汚染において問題となっているのは NO_x とパーティキュレートである。このパーティキュレートとは、微粒子状物質の意であり、主として固体状炭素微粒子（ SOOT ）と有機溶媒可溶分（ SOF ）からなっている。このパーティキュレートの処理手段としては、現在、図 1 に示すようなウォールフロー型フィルター 1 が一般に用いられている。このフィルターは、多数のセル（貫通孔）の両端のうちの一方において交互にプラグ 2 で栓詰めが施されて

おり、排ガスの入口端において栓詰めされているセル 3 は出口端では開放され、逆に入口端で開放されているセル 4 は出口端で栓詰めされている構造を有している。そしてこの互いに隣り合うセルの隔壁 5 には、排ガスは通過できるがパーティキュレートは通過できない程度の細孔が存在している。

【0003】このような構造のフィルターに排ガスが流入すると、図 1 B に示すように、入口端が開放されている排ガス入口側のセル 4 に流入した排ガス 6 は必ず隔壁 5 を通過するため、この排ガス入口側のセルの隔壁上でパーティキュレートは捕集される。捕集されたパーティキュレートはヒータ加熱等により着火燃焼するか、又はフィルターに担持させた触媒の作用によって自己燃焼させることによって除去される。

【0004】パーティキュレートをフィルターに担持させた触媒の作用によって自己燃焼させる排ガス浄化用フィルターは、図 2 に示すように、従来はフィルター本体 7 のセルの内面上にコート層 8 を形成し、そのコート層 8 上に触媒 9 を担持させた構造であった。また、特開昭 59-211708 号公報に記載のように、排ガス入口側のセルの隔壁表面のみに触媒を担持させ、排ガス出口側のセルの隔壁表面には触媒を担持させないようにしたものもある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この提案されたフィルターでは、セルの隔壁表面においてパーティキュレートを触媒作用により燃焼させ処理しているが、この表面ではパーティキュレートの燃焼熱が放出しやすく、燃焼の継続性が悪い。そのため燃焼により除去されるパーティキュレートよりもセルに流入するパーティキュレートの方が多く、結局、隔壁表面上に堆積してしまう。この堆積したパーティキュレートは触媒と接触することができず、触媒作用による除去は不可能である。このように徐々にパーティキュレートが堆積することにより、排ガスの隔壁の通過をも阻害し、フィルターの圧損が増大して使用不能になってしまう。また、隔壁の表面にのみ触媒を担持させただけでは触媒量は十分ではなく、従って触媒作用も満足なものではなかった。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するために 1 番目の発明によれば、排気流方向に形成された多数のセルを有し、排ガス入口端においてセルが 1 個おきに栓詰めされておりかつこの入口端で栓詰めされているセルは排ガス出口端では開放されており、入口端が開放されているセルは出口端では栓詰めされているウォールフロー型排ガス浄化用フィルターにおいて、前記セルの間の隔壁内部に形成された気孔内に触媒が担持されている。

【0007】また、2 番目の発明では、上記問題点を解決するために 1 番目の発明において、前記気孔の径が、

前記隔壁の厚み方向の排ガス入口側から排ガス出口側に向かって小さくなっている。

【0008】また、3番目の発明では、上記問題点を解決するために1番目又は2番目の発明において、前記触媒の担持量が、前記隔壁の厚み方向の排ガス入口側から排ガス出口側に向かって多くなっている。

【0009】また、4番目の発明では、上記問題点を解決するために1番目～3番目のいずれかの発明において、 NO_2 の形で吸収した NO_x 成分を所定温度以上において放出する NO_x 吸収材を前記気孔内に担持させている。

【0010】また、5番目の発明では、上記問題点を解決するために1番目～4番目のいずれかの発明において、吸着した H_2C を所定温度以上において放出する H_2C 吸着材を、前記隔壁の厚み方向の排ガス入口側付近の気孔内もしくは排ガス入口側のセルの隔壁表面に被覆させている。

【0011】また、6番目の発明では、上記問題点を解決するために1番目～5番目のいずれかの発明において、酸化触媒を、排ガス出口側のセルの隔壁表面に担持させている。

【0012】1番目の発明では、フィルターの隔壁内の気孔内表面に触媒が担持されており、気孔内に流入したパーティキュレートが気孔内において排ガス中の NO_2 と触媒上で反応し燃焼する。フィルター材料は伝熱性が低く、かつパーティキュレートの燃焼場を、気孔内というほぼ閉塞された空間内に設けているため、燃焼熱はこの気孔内にこもり、この気孔内にこもった熱はさらなるパーティキュレートの燃焼を促進する。このようにパーティキュレートの燃焼効率が高いため、セルの排ガス流入側の隔壁表面にパーティキュレートが堆積する前にパーティキュレートは気孔内に流入し、次々に燃焼除去されるため、パーティキュレートの堆積による圧損上昇という問題もない。

【0013】2番目の発明では、隔壁内における気孔の隔壁の厚み方向の排ガス出口側の径を入口側の気孔の径より小さくすることにより、気孔内へのパーティキュレートの流入を容易にし、かつ隔壁内の排ガス出口側の気孔までパーティキュレートを流入させることができ、より確実にパーティキュレートの燃焼場を気孔内に設けることができる。さらに、隔壁内の排ガス出口側の気孔までパーティキュレートを流入させることができるため、気孔の空間に余裕ができ、セルの排ガス入口側のセルの隔壁表面にパーティキュレートが堆積することを防ぐことができる。

【0014】3番目の発明では、隔壁内における気孔の排ガス出口側の触媒担持量を入口側より多くすることにより、出口側に溜まったパーティキュレートをより速く、かつ確実に燃焼させることができる。特に、2番目の発明では出口側にパーティキュレートが溜まりやすい

ので、出口側の触媒担持量を多くすることは効果的である。

【0015】4番目の発明では、 NO_x 吸収材を担持させておくことにより、低温時にはパーティキュレートの燃焼に寄与しない NO や NO_2 はこの NO_x 吸収材に吸収される。気孔内においてパーティキュレートの燃焼に伴い温度が上昇すると、この吸収された NO や NO_2 は NO_2 として放出され、パーティキュレートと反応する確率が高くなり、パーティキュレートの燃焼性をより向上することができる。また、 NO_x 吸収材をパーティキュレートの燃焼場である気孔内に担持させることにより、パーティキュレートの燃焼による昇温が NO_2 を促し、それが更にパーティキュレートの燃焼を加速させることになる。さらに、 NO_x 吸収材の存在により、燃焼によって生成した NO の NO_2 への変化を促進することもできる。

【0016】5番目の発明では、 H_2C は低温時において H_2C 吸着材に吸着され、パーティキュレートの燃焼による温度上昇により放出される。この放出された H_2C は気孔内の触媒の作用によって燃焼し、気孔内の温度を上昇させるため、パーティキュレートの燃焼を促進する。フィルター上に H_2C 吸着材を直接配置することにより、パーティキュレートの燃焼による温度変化に従った H_2C の吸着放出作用を行わせることができる。

【0017】パーティキュレートを気孔内に流入させるために、触媒担持用のコート層を薄くせざるをえず、その結果、総触媒担持量が少なくなり、 H_2C の酸化能が不足することがある。6番目の発明では、隔壁の排ガス出口側のセルの隔壁表面に酸化触媒を担持させておくことにより、この問題が解決される。さらに、パーティキュレートは排ガス出口側の気孔内に堆積するが、酸化触媒を排ガスの出口側のセルの隔壁表面に担持させるため、パーティキュレートの堆積による H_2C と酸化触媒の接触確率の低下がなく、パーティキュレートの燃焼熱の伝熱によって触媒の活性を維持することができる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明を、その一実施例を示す添付図面を参照して説明する。本発明のウォールフロー型排ガスフィルターは、以下のようにして製造される。まず、図3に示すようなコーティング装置を用いて、フィルターに触媒担持用のコート層を形成する。図3において、1はウォールフロー型フィルターであり、細孔容積 $0.58\sim 0.65\text{cc/g}$ 、気孔平均径 $25\sim 35\mu\text{m}$ のコーゼライトを用いた。本発明においては、このウォールフロー型フィルターとしては、例えば自動車等におけるような高温の排ガスを濾過するものであり、このフィルターを形成する材料としてはこの高温の排ガスに耐える耐熱性を有する従来より使用されているものを使用することができる。その例として、上記のコーゼライトの他に、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、シリ

カーアルミナ、アルミナ-ジルコニア、アルミナ-チタニア、シリカ-チタニア、シリカ-ジルコニア、チタニア-ジルコニア、ムライト等のセラミックスが挙げられる。

【0019】このフィルターの形状と大きさはその用途・目的等に応じて種々のものを調製し用いることができる。ウォールフロー型フィルターは排ガスの流通方向に多数のセルを有し、このセルとセルの間の隔壁には図4に示すような排ガスが通過できる程度の微小な気孔が多数存在している。従来使用されているウォールフロー型フィルターでは、排ガス入口側のセルの隔壁上14においてパーティキュレートが濾過していたため、気孔はパーティキュレートが通過できない程度の大きさにされていた。本発明においては、この気孔内にパーティキュレートを導入し、この気孔内でパーティキュレートの燃焼場を提供するものである。従って、気孔の大きさは、パーティキュレートが流入できる程度の大きさにする。具体的には、パーティキュレートの平均粒径は10~30nmであり、またパーティキュレートは通常直鎖状につながっているため、気孔の大きさはこれより大きくすることが好ましく、望ましくは25~40 μ m程度である。また、気孔は互いに細い通路を介してつながっているため、気孔の大きさはかなり大きくてもこの通路においてトラップされ、隔壁を通過することはほとんどない。さらに、パーティキュレートをより多く気孔内に入れるため、排ガスの入口側の気孔の大きさを大きく、そして排ガスの出口側の気孔の大きさを小さくすることがより好ましい。

【0020】上記のような十分な大きさの気孔を確保するため、コート層は薄く形成することが必要とされる。そのため、コート層の形成は以下のようにして行う。まず、ウォールフロー型フィルター1の排ガス出口端10のみににおいてプラグ2によりセルに交互に栓詰めを施す。そして図3に示すように、この栓詰めを施した排ガス出口端10が鉛直方向の上側となるようにしてフィルターを設置し、排ガス出口端10のうち栓詰めされていないセルからコーティング液11を流し込む。コーティング液11としては、粘度100cps以下のアルミナを用いた。このコーティング液としては、このアルミナ以外に、触媒担持用に一般的に用いられている、多孔質でかつ表面積の大きなもの、例えばシリカ、チタニア、チタニア-アルミナ、チタニア-シリカ等のセラミックスの溶液を使用することができる。

【0021】セルの排ガス入口端12には栓詰めが施されていないため、多くのコーティング液はセルの下方端から流れ出る。しかしながら、図5に示すように、セルの隔壁に沿って流れ落ちるコーティング液は毛細管現象によって隔壁の厚み方向の排ガス出口側15から排ガス入口側に向かって隔壁7に浸透し、隔壁内の気孔表面を覆いコート層8を形成する。このようなコート層8の形成においては、フィルターの気孔の大きさ、コーティン

グ液の比重、固体含量、粘度等により実施条件は異なるが、いずれにしてもこれらの条件を適宜調節することにより、毛細管現象により気孔内にコーティング液が浸透するようにすればよい。ただし、コート層が排ガスの通過を妨げかつパーティキュレートの侵入を妨げるほどに気孔を詰まらせないようにすることが必要である。また、図3に示すように、コーティング液の浸透を促進するため、ポンプ（図示せず）を用いて13よりコーティング液を吸引してもよい。

【0022】このコート方法を用いることにより、排ガスの出口側からコーティング液を隔壁に浸透させてコート層を形成するため、隔壁内の排ガス出口側の気孔のコート層の厚さを排ガス入口側の気孔のコート層の厚さよりも厚くすることが容易であり、結果として隔壁内の排ガス出口側の気孔の大きさを排ガス入口側の気孔の大きさよりも小さくすることが容易にできる。すなわち、パーティキュレートの気孔への流入を容易にし、かつパーティキュレートの通過を防ぐことができる。また、気孔全体を均一にコート層で覆うこともできる。さらに、隔壁の排ガス出口側からコーティング液を浸透させてコート層を形成するため、隔壁内の排ガス入口側の気孔をコート層で詰まらせてしまうことを容易に防ぐことができる。

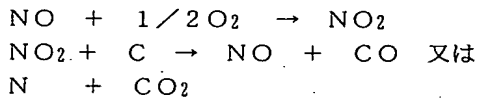
【0023】こうしてコート層を形成した後、フィルター1を装置から取り外し、排ガス入口端において、排ガス出口端が栓詰めされていないセルに栓詰めを施す。次いで常法により乾燥、焼成を行う。

【0024】こうしてウォールフロー型フィルターの隔壁内の気孔の表面上に均一にコート層を形成した後、触媒を担持させると、気孔の表面上に触媒を担持させることができる。触媒としては、通常使用されている貴金属、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等を用いることができる。触媒の担持は、常法により行うことができ、例えば、触媒を含むスラリーに含浸し、乾燥・焼成することによって行われる。この触媒の担持において、上記のコート層を形成したフィルターの排ガス入口端から触媒を含むスラリーを流し込んで行うことが好ましい。図5に示すように、フィルターの排ガス入口側14にはコート層8はほとんど形成されておらず、従ってこの排ガス入口側14から触媒を含むスラリーを浸透させると、排ガス入口側付近にはほとんど触媒は担持されず、その多くは気孔内に担持されることになるからである。

【0025】触媒担持用のコート層を気孔内において均一にすれば、触媒も気孔内に均一に担持させることができる。また、このコート層を隔壁内の排ガス入口側よりも排ガス出口側を多くすることにより、図6に示すように、結果として触媒16の担持量も排ガス入口側よりも排ガス出口側において多くすることができる。このようなフィルターでは、コート量の差により出口側の平均気

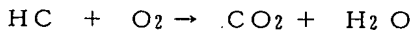
孔径が入口側のそれより小さくなっており、気孔径の小さくなっている部分でパーティキュレートの閉塞を開始するが、この部分は触媒の比率が高くなっており、パーティキュレートの部分閉塞と燃焼を繰り返すことにより、閉塞にいたる前の低圧損状態を維持しながらフィルターの使用が可能となる。

【0026】こうして触媒を担持させた後、NO_x 吸収材を気孔内のコート層上に担持させてもよい。NO_x 吸収材とは、250℃程度の低温では、NO及びNO₂を吸収すが、高温になれば、350℃をピークとしてNO₂を放出するものをいい、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属を使用することができ、これらのうち、Na、Li等が好ましいものである。NO及びNO₂は低温においてはパーティキュレートの燃焼には関与しないが、高温、例えば400℃以上になると下記式に示されるような、フィルター上のパーティキュレートの燃焼がさかんになる。



従って、気孔内にNO_x 吸収材を配置することにより、NO₂がパーティキュレートの燃焼に関与する高温時において、気孔内の局所的なパーティキュレートの燃焼による燃焼熱によって必要なタイミングでNO₂が放出され、パーティキュレートの燃焼がさらに促進される。

【0027】排ガス中にはHCが含まれるが、触媒作用により下式



で表されるようにHCも燃焼し、このHC燃焼時に発生する熱がパーティキュレートの燃焼に利用することが知られている。そこで、図7に示すように、パーティキュレートが燃焼しない低温においてはHCを吸着し、高温になった際にHCを放出するHC吸着材17を隔壁の排ガス入口付近にコートすると、パーティキュレートの燃焼による昇温によって吸着されていたHCの脱離が促進され、この脱離したHCが気孔内に入り、パーティキュレート近傍において燃焼し、さらにパーティキュレートの燃焼を促進することになる。このHC吸着材としては、ゼオライト、モルデナイト、セピライト等が例示される。また、このHC吸着材を気孔内ではなく、気孔の排ガス入口付近に配置させるのは放出したHCが燃焼せずに下流に流出するのを抑え、気孔内での燃焼をより確実なものとするためである。

【0028】本発明の排ガス浄化用フィルターは、気孔内にパーティキュレートを導入し、この気孔内でパーティキュレートを燃焼させるものである。従って、触媒担持用のコート層が気孔を閉塞させないことが必要である。このため、隔壁の表面上にコート層を形成して触媒を担持させる従来のフィルターと比較して、コート層を厚さを薄くせざるをえない。例えば、従来のフィルター

では、コート量は65g/l程度であるが、本願発明では、コート量は33g/l程度である。このようにコート量が少ない場合には、担持させる触媒の総量が少なくなり、その結果、排ガス中のHCを十分酸化できず、HC浄化能が低下することがある。このような問題を解決するため、パーティキュレートの燃焼場とは別に酸化触媒を担持させることが好ましい。

【0029】しかしながら、酸化触媒を担持させるとサルフェートが発生するという問題が新たに生ずる。しかしながら、このHCの酸化は、SO₂の酸化に比べて比較的速いため、フィルターを通過する排ガスのSV（空間速度）を適切に選択することにより、サルフェートの生成を抑制し、かつHCの浄化を可能にすることができる。我々の実験によればこの空間速度は15万/hr以上であり、従ってこの空間速度を実現する長さしだけフィルターの下流から酸化触媒を担持させれば上記目的、すなわちサルフェートの生成を抑制し、かつHCの浄化を可能にすることができる。

【0030】

【発明の効果】本発明の排ガス浄化用フィルターでは、フィルターの隔壁内の気孔の表面上に均一に触媒が担持されており、この気孔内においてパーティキュレートを燃焼させ除去することにより、効率的にパーティキュレートを処理することができ、パーティキュレートの堆積によるフィルターの圧損上昇もほとんどない。

【図面の簡単な説明】

【図1】ウォールフロー型フィルターの構造を示す模式図であり、Aはフィルターの正面図であり、Bはガス流入方向の断面図である。

【図2】図1におけるI部の拡大図である。

【図3】ウォールフロー型フィルターの気孔内に触媒担持用のコート層を形成するための装置を示す断面図である。

【図4】ウォールフロー型フィルターの隔壁の断面を示す模式図である。

【図5】触媒担持用のコート層を形成したウォールフロー型フィルターの隔壁の断面を示す模式図である。

【図6】気孔内に触媒を担持させたウォールフロー型フィルターの隔壁の断面を示す模式図である。

【図7】HC吸着材を配置した、気孔内に触媒を有するウォールフロー型フィルターの隔壁の断面を示す模式図である。

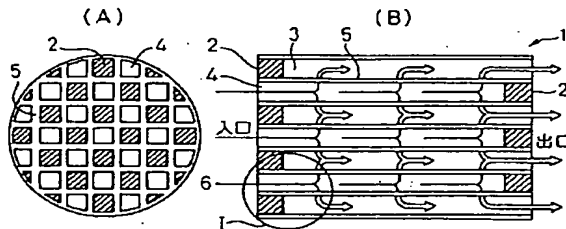
【符号の説明】

- 1…ウォールフロー型フィルター
- 2…プラグ
- 3…排ガス出口側セル
- 4…排ガス入口側セル
- 5…隔壁
- 6…排ガス流れ
- 7…フィルター本体

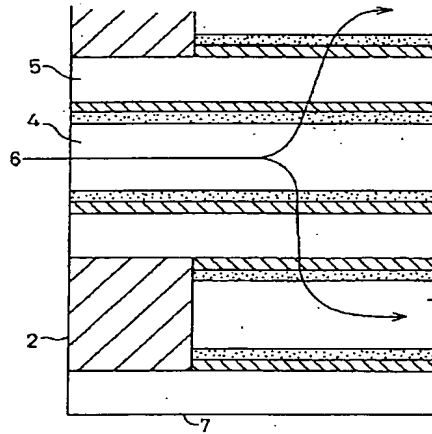
8…コート層
 9…触媒層
 11…コーティング液
 14…排ガス入口側

15…排ガス出口側
 16…触媒
 17…HC吸着材

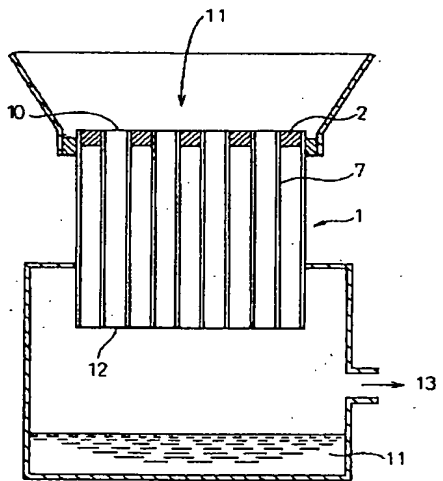
【図1】



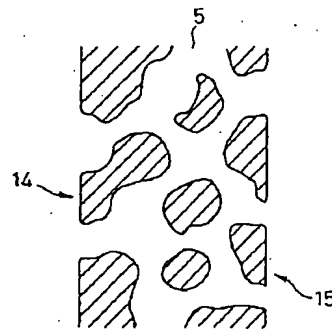
【図2】



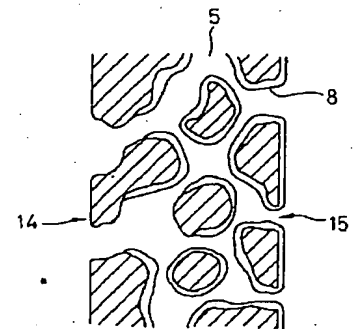
【図3】



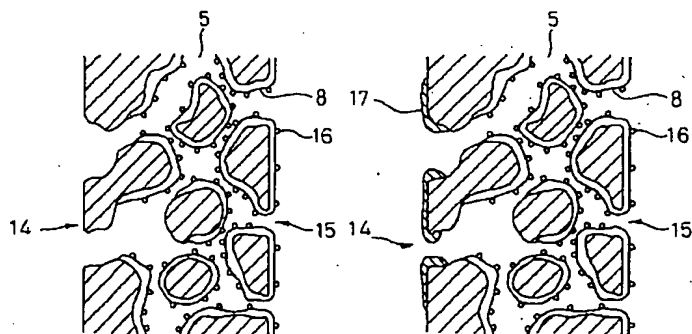
【図4】



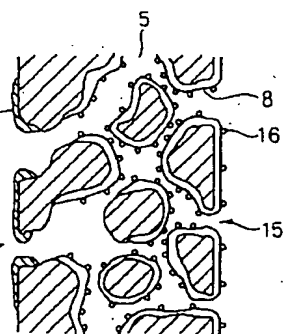
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 0 1 N 3/02	3 0 1		F 0 1 N 3/02	3 2 1 A
	3 2 1		B 0 1 D 53/36	1 0 2 D
				1 0 4 B